

Zur Kenntnis der α, α -Diaryläthylene

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

OTHMAR MARTI

aus Breitenbach (Solothurn)

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1956



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548804_0105

Zur Kenntnis der α, α -Diaryläthylene

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

OTHMAR MARTI

aus Breitenbach (Solothurn)

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1956

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *R. Wizinger* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 17. Dezember 1953.

Prof. Dr. *P. Huber*
Dekan.

Herrn *Othmar Marti* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 17. Dez. 1953 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 17. Dez. 1953 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Zur Kenntnis der α, α -Diaryläthylene

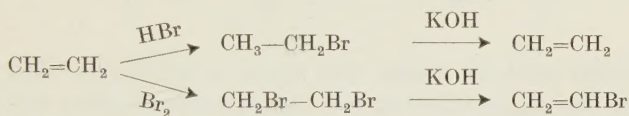
kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Theoretischer Teil

Wie von *R. Wizinger* und Mitarbeitern¹⁾ schon vor Jahren gezeigt wurde, eignen sich die α, α -Diaryläthylene vorzüglich als Modellsubstanzen zur Erforschung des Mechanismus der kationotropen Substitutionsreaktionen. Das Additionsvermögen eines Äthylens wird durch die vorhandenen Substituenten bestimmt. Einfach gebaute Äthylene addieren bekanntlich Halogenwasserstoff, Säuren, Brom usw., unter Bildung nichtionoider Verbindungen von Estercharakter, die durchaus beständig sind. Erst durch Einwirkung von alkoholischem Kali spalten sie Halogenwasserstoff ab:

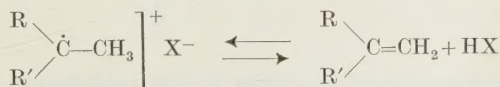


Hingegen bilden einseitig positivierte Äthylene mit Halogenwasserstoff und ganz allgemein mit Säuren HX nicht Verbindungen von Estercharakter, sondern salzartige Verbindungen, nämlich Methylcarbeniumsalze:



Unter „positivierenden“ Gruppen werden hier verstanden basisitätsverstärkende, d. h. elektronenspendende Gruppen. Es sind dies die sogenannten Auxochrome, z. B. CH_3- , $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{H}_2\text{N}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ u. a., ferner die Kombination dieser Gruppen mit amphoteren Auxochromen (Aryle und Vinylengruppen), z. B. $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$, schliesslich aber auch die amphoteren Auxochrome selbst.

Die Methylcarbeniumsalze aus stark positivierten Äthylenen sind durchaus beständig. Bei mässig stark oder schwach positivierten Äthylenen tritt aber mehr oder weniger weitgehender Zerfall ein, im Sinne des Gleichgewichts:



¹⁾ *R. Wizinger*, J. pr. [2] **154**, 1 (1939); J. pr. **157**, 129 (1941); *Chimica* **7**, 273 (1953).

Bei schwach positivierten Äthylenen ist das Gleichgewicht weitgehend nach rechts verschoben.

So wie Säuren addiert werden können, können auch ganz allgemein Moleküle AX angelagert werden. Hierbei kann X jeder beliebige Rest sein, der in ein negatives Ion übergehen kann, und A jeder Rest, der sich ionoid an den Kohlenstoff zu addieren vermag, z. B.:

X: $-\text{ClO}_4$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{J}$, $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$ usw.

A: $\text{H}-$, $\text{J}-$, $\text{Br}-$, $\text{Cl}-$, $\text{O}_2\text{N}-$, $\text{ON}-$, $\text{R}-\text{CO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-$ usw.

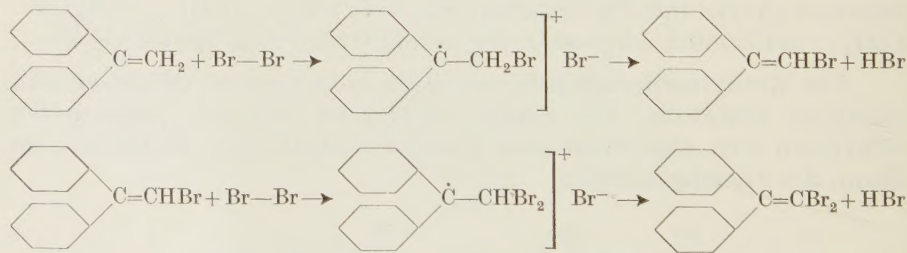
Bei Addition von AX bilden sich nun die entsprechenden Methylcarbeniumsalze, die in der Methylgruppe substituiert sind:



Wiederum sind die Salze aus stark positivierten Äthylenen beständig. Bei den substituierten Methylcarbeniumsalzen aus schwächer basischen Äthylenen aber stellt sich wie bei den nicht substituierten Methylcarbeniumsalzen das Gleichgewicht mit HX und Äthylen ein:



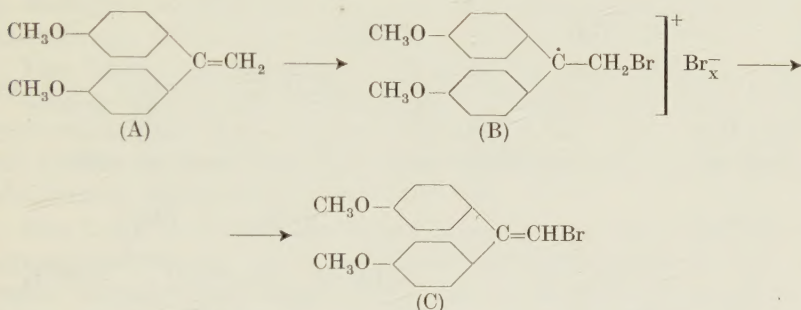
Dabei entsteht nun nicht mehr das ursprüngliche Äthylen, sondern ein Substitutionsprodukt, genau wie bei den Substitutionsreaktionen am Benzol und seinen Derivaten. Die einseitig schwach positivierten Äthylene haben somit völlig aromatischen Charakter. Auf diese Weise erhält man mit Halogen Mono- und Dihalogensubstitutionsprodukte:



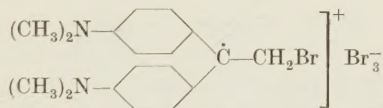
Bei obigem schwach basischem Diphenyläthylen ist das bei der Einwirkung von Brom sich bildende Brommethylcarbeniumbromid

bzw. -polybromid kaum beobachtbar. Es zerfällt augenblicklich in Bromwasserstoff und Diphenyläthylen.

Bei untenstehendem Dianisyläthylen (A) ist das Gleichgewicht schon etwas mehr zugunsten des salzartigen Zwischenproduktes (B) verschoben. Dieses ist kurze Zeit beständig und verrät sich durch die rotviolette Farbe. Unter Bromwasserstoffabspaltung geht es in das Dianisylbromäthylen (C) über:

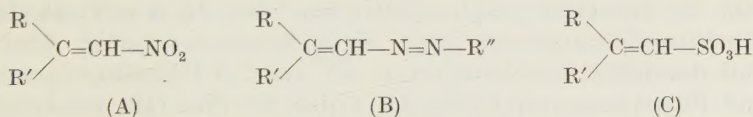


Beim stark substituierten Tetramethyldiaminodiphenyläthylen ist das substituierte Methylcarbeniumsalz schon so beständig, dass es zur Analyse gebracht werden kann:



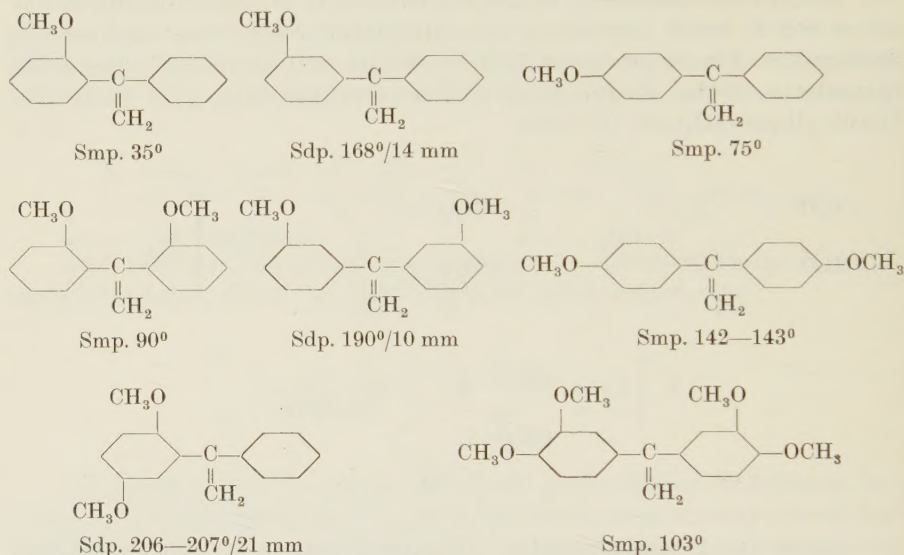
Das Tetramethyldiaminodiphenyläthylen hat hiermit den eigentlichen aromatischen Charakter bereits überschritten. Um zum Substitutionsprodukt zu gelangen, muss mit geeigneten alkalischen Medien HBr_3 abgespalten werden.

Mit Salpetersäure oder Tetranitromethan bilden sich Nitrokörper (A), mit Diazoniumsalzen Äthylenazofarbstoffe (B), mit Schwefelsäure Sulfurierungsprodukte (C) usw., usw.:

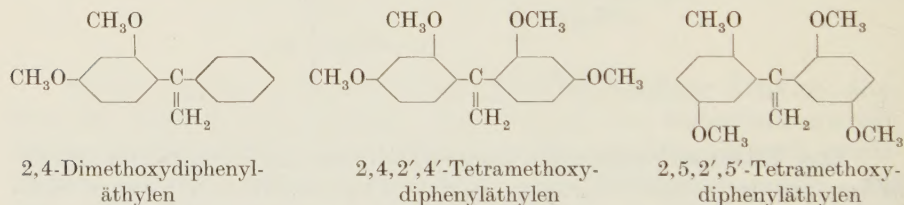


Das Ziel, welches das wir uns setzten, war der Ausbau der Klasse der methoxylierten Diphenyläthylene im Hinblick auf eine spätere

systematische Untersuchung ihrer Substitutionsreaktionen. Bisher waren folgende Methoxydiphenyläthylene dargestellt worden:



Wir haben nun die Reihe der methoxylierten Diphenyläthylene durch folgende drei ergänzt:



Ausserdem synthetisierten wir das bereits bekannte 2,5-Dimethoxydiphenyläthylen nach einer neuen Methode. Für das o,o'-Dimethoxydiphenyläthylen arbeiteten wir das an sich bekannte Verfahren genauer aus. In allen fünf Fällen benutzten wir zur Synthese eine Grignardreaktion.

Das 2,5-Dimethoxydiphenyläthylen, das *H. Kauffmann*²⁾ aus 2,5-Dimethoxybenzophenon und Methylmagnesiumjodid über das Carbinol darstellte, synthetisierten wir aus 2,5-Dimethoxyacetophenon und Phenylmagnesiumbromid, wobei wir ebenfalls zunächst das 2,5-Dimethoxydiphenylmethylcarbinol in Form von farblosen Kristallen vom Smp. 65° fassten. Während *Kauffmann* das Carbinol

²⁾ *H. Kauffmann*, A. **344**, 59 (1905).

durch Behandeln mit Chlorwasserstoff und zweimalige Destillation im Vakuum in das Äthylen überführte, spalteten wir viel einfacher das Wasser durch Kochen mit Acetanhydrid ab.

Das 2,2'-Dimethoxydiphenyläthylen erhielten wir nach *E. Bergmann & A. Bondi*³⁾ aus o-Anisylmagnesiumbromid und Essigester. Durch Aufarbeiten mit Säure kamen wir direkt zum Äthylen, während die genannten Autoren wohl durch vorsichtige Hydrolyse (genaue Angaben fehlen) erst das Carbinol isolierten und dieses dann mit Salzsäure behandelten. Das o,o'-Dimethoxydiphenyläthylen kristallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Smp. 90°.

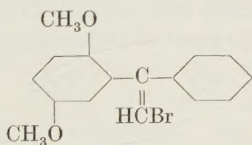
Das bisher unbekannte 2,4-Dimethoxydiphenyläthylen stellten wir analog dem 2,5-Dimethoxydiphenyläthylen aus Phenylmagnesiumbromid und Resacetophenondimethyläther dar. Ein Carbinol wird hierbei nicht beobachtet. Das 2,4-Dimethoxydiphenyläthylen bildet weisse Kriställchen vom Smp. 59°.

Das 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyläthylen wurde mit Hilfe der Grignardverbindung aus Jodhydrochinondimethyläther auf zwei Wegen, einmal durch Einwirkung auf Essigester und zweitens auf 2,5-Dimethoxyacetophenon, gewonnen. Bei beiden Umsätzen gelangten wir zum 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenylmethylcarbinol. Dieses bildet farblose Blättchen vom Smp. 106,5°. Aus dem Carbinol kann durch Kochen mit Acetanhydrid das Äthylen gewonnen werden. Das Äthylen bildet nach Umkristallisieren aus Benzol weisse Blättchen vom Smp. 78°.

Nach den zwei analogen Methoden wurde nun ebenfalls das 2,4,2',4'-Tetramethoxydiphenyläthylen synthetisiert (aus 4-Jodresorcindimethyläther und Resacetophenondimethyläther bzw. Essigester). Das 2,4,2',4'-Tetramethoxydiphenyläthylen wird durch Umkristallisieren aus Petroläther in hellgelben Nadeln vom Smp. 66,5° erhalten.

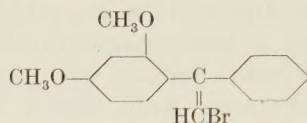
Als nächste Aufgabe stellte ich mir die Untersuchung der Einwirkung von Brom auf die neuen Äthylene. Es ergab sich, dass mit einem Mol Brom genau wie beim α,α -Diphenyl- und Dianisyläthylen stets ein Brom an das β -C-Atom tritt.

Das ölige 2,5-Dimethoxydiphenyläthylen, welches sich mit Bromdampf gelbbraun färbt, gibt mit einem Mol Brom in Benzol das Monosubstitutionsprodukt, welches aus Äthanol-Wasser in Form weisser Nadeln von 91° erhalten wird:



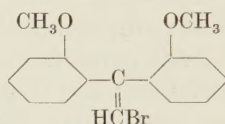
³⁾ *E. Bergmann & A. Bondi*, B. **64**, 1473 (1931).

Die weissen Kristalle des 2,4-Dimethoxydiphenyläthylens färben sich mit Bromdampf rotbraun bis dunkelrot. Das analog zum Vorigen dargestellte Monobromprodukt zeigt einen Smp. von 100° :

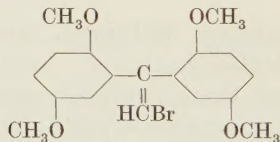


Beim Aufblasen mit Bromdampf färben sich die Kristalle vorübergehend grün.

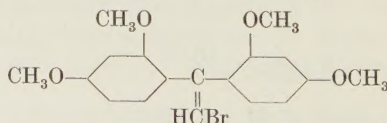
Das *o,o'*-Dimethoxydiphenyläthylen färbt sich mit Bromdampf ganz kurze Zeit grün. Die Farberscheinung ist so schwach und so flüchtig, dass sie nur bei scharfem Zusehen beobachtet werden kann. Das in üblicher Weise dargestellte 2,2'-Dimethoxydiphenyl- β -bromäthylen fällt in kleinen weissen Kristallen vom Smp. 110° aus Äthanol aus:



Die weissen Blättchen des 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyläthylens geben mit Bromdampf keine auffallende Farberscheinung. Mit einem Mol Brom in Benzol erhält man das Monobromsubstitutionsprodukt vom Smp. $125-126^{\circ}$:

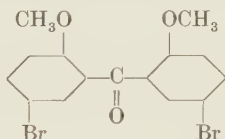


Die gelben Nadeln des 2,4,2',4'-Tetramethoxydiphenyläthylens färben sich mit Bromdampf schwarz. Die Färbung bleibt längere Zeit bestehen. In Eisessiglösung tritt bei Zugabe von wenig Brom eine intensive karminrote Färbung auf. Bei Zugabe von einem Mol Brom zur Lösung des Äthylens färbt sich die Benzollösung rotviolett, und zugleich fiel ein rotvioletter Niederschlag aus. Es handelt sich hier sicher um ein salzartiges Additionsprodukt. Nach Abdestillieren des Benzols hatte sich der Rückstand grünschwarz gefärbt. Aus diesem gelang es mir aber nicht, ein definiertes Substitutionsprodukt zu fassen. Ähnlich verlief ein Versuch in ätherischer Lösung. Zum Erfolg führte aber die Bromierung mit einem Mol Brom in Pyridin. Das 2,4,2',4'-Tetramethoxydiphenyl- β -bromäthylen:



bildet farblose Kristalle vom Smp. 88° . Mit Bromdampf werden die Kristalle schön grün. Die Färbung hält etliche Stunden an. Während das α, α -Diphenyl- β -bromäthylen und das α, α -Dianisyl- β -bromäthylen mit einem zweiten Molekül Brom ganz glatt β, β -Dibromsubstitutionsprodukte liefern, zeigte sich bei den neuen Äthylenen die Möglichkeit zur Bildung von β, β -Dibromprodukten zumindest sehr behindert. Mit zwei Mol Brom erhielt ich in keinem einzigen Fall einen β, β -Dibromkörper. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Methoxydiphenyläthylenen tragen meine neuen Äthylene mindestens eine Methoxygruppe in o-Stellung zur Äthylengruppe. Es erscheint denkbar, wenn auch keineswegs erwiesen, dass diese o-ständigen Methoxyle durch sterische Hinderung die doppelte Bromierung erschweren.

Beim Arbeiten mit Bromüberschuss (5 Mol) konnte ich höher bromierte Substitutionsprodukte fassen. Es liefern alle drei Dimethoxydiphenyläthylene, d. h. das 2,4- und das 2,5- und das 2,2'-Dimethoxydiphenyläthylen Tribromsubstitutionsprodukte, die beiden Tetramethoxydiphenyläthylene (2,4,2',4'- und 2,5,2',5'-) ergeben Tetrabromkörper. Beim Tribromprodukt des 2,2'-Dimethoxydiphenyläthylens gelang mir die Konstitutionsaufklärung. Ein Brom ist in der Seitenkette, die beiden andern Bromatome befinden sich in den Benzolringen in p-Stellung zu den Methoxygruppen. Bei der Oxydation mit Eisessig-Chromsäure entsteht nämlich 5,5'-Dibrom-2,2'-methoxybenzophenon vom Smp. 123° :



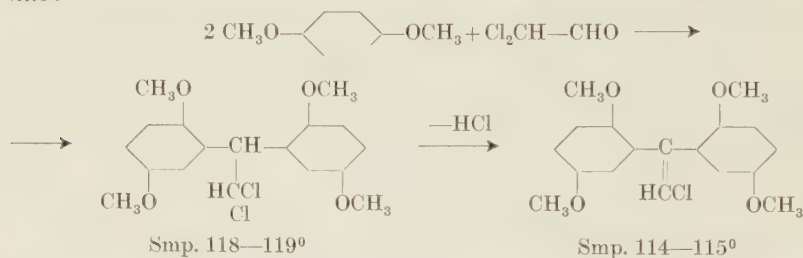
Dieses Keton haben schon 1906 *O. Diels & K. Rosenmund*⁴⁾ durch Oxydation von 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dibromphenylmethan dargestellt. Die Konstitutionsermittlung der übrigen Polybromkörper muss einer besondern Arbeit vorbehalten bleiben. Bezüglich der Smp. sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Es gelang mir aber auf einem Umweg zu einem β, β -Dibromderivat zu gelangen, nämlich zum 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyl- β, β -dibromäthylen. Ich kondensierte Bromal mit Hydrochinondimethyläther in Eisessig und konz. Schwefelsäure. Das Rohprodukt ging beim Behandeln mit Alkohol zum grössten Teil in Lösung. Der in geringer Menge anfallende Rückstand liess sich aus viel Benzol umkristallisieren und zeigte dann einen Smp. von $249-250^{\circ}$. Die Analyse ergab 37,10% C, 3,20% H und 50,22% Br. Diese Zahlen ergeben kein sinnvolles Atomverhältnis. Am nächsten kommen diese

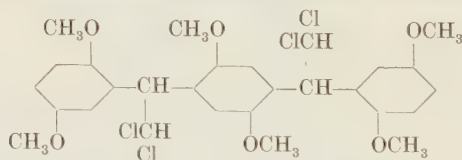
⁴⁾ *O. Diels & K. Rosenmund*, B. **39**, 2362 (1906).

Werte noch demjenigen eines Kondensationsproduktes aus drei Mol Hydrochinondimethyläther und zwei Mol Bromal. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Einengen das 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyltribromäthan aus. Nach Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 149–151°. Mit alkoholischem Kali lässt sich Bromwasserstoff abspalten. Das reine Dibromäthylen schmilzt bei 134,5 bis 135°. Mit Brom zeigt es keine charakteristische Farbreaktion.

Zur Abrundung des Gebietes stellte ich das 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyl- β -chloräthylen nach folgendem Reaktionsschema dar:



Nebenher bildet sich bei der Reaktion ein im Alkohol schwer lösliches Produkt, welches nach wiederholtem Umkristallisieren aus Chloroform einen Smp. von 229–230° zeigt. Die Analysenwerte sprechen für ein Kondensationsprodukt 3:2 der Konstitution:



Schliesslich unternahm ich noch einige Nitrierungsversuche. Über das Ergebnis orientiert folgende Zusammenstellung:

2,5-Dimethoxydiphenyläthylen	$\xrightarrow[\text{Salpetersäure}]{\text{rauchende}}$	Dinitrobromprodukt
2,4-Dimethoxydiphenyläthylen	$\xrightarrow[\text{Salpetersäure}]{\text{rauchende}}$	Dinitrobromprodukt
2,2'-Dimethoxydiphenyläthylen	$\xrightarrow[\text{Salpetersäure}]{\text{rauchende}}$	Mononitro- und Dinitrobromprodukt
2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyläthylen	$\xrightarrow{\text{Tetranitromethan}}$	Mononitrobromprodukt

Nach den Erfahrungen bei der Bromierung scheint es unsicher, ob die zweite Nitrogruppe in die Seitenkette oder einen der Kerne getreten ist. Auch diese Konstitutionsermittlung, wie das Studium

der übrigen Substitutionsreaktionen, z. B. der Azokupplung, der Sulfurierung, der Nitrosierung, müssen einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben. Die Bearbeitung dieser Fragen hätte den Rahmen vorliegender Arbeit überschritten.

Besonderes Interesse beanspruchen dürften noch die Halochromieerscheinungen der von mir dargestellten Äthylene.

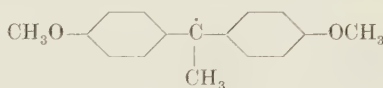
Die Halochromieerscheinungen mit starken Säuren beruhen auf der Bildung von Methylcarbeniumsalzen. Von diesen Säureadditionsprodukten hat sich das Perchlorat des 2,4,2',4'-Tetramethoxydiphenyläthylens in fester Form isolieren lassen. Es bildet braunrote Kristalle mit grünem metallischem Oberflächenglanz, die sich in Eisessig mit roter Farbe lösen. Die übrigen Salze wurden nur in Lösung beobachtet.

Beachtenswert ist der Einfluss der Stellung der Methoxygruppen auf Farbe und Beständigkeit der Methylcarbeniumsalze.

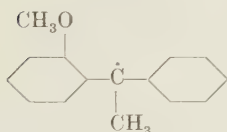
Die folgende Zusammenstellung ist der Vollständigkeit halber durch einige frühere Äthylene ergänzt (nur das Kation ist formuliert, als Anion ist das $\text{HO}-\text{SO}_3^-$ hinzuzudenken):



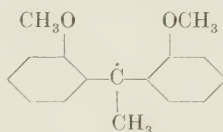
gelborange



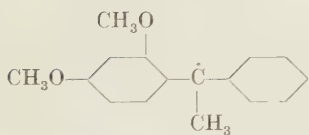
orange



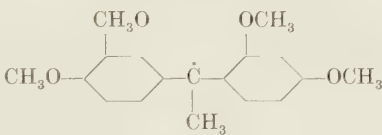
rot



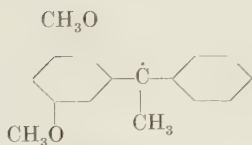
karminrot



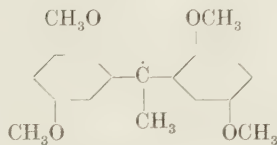
gelb



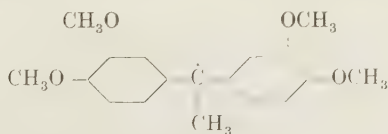
orangerot



violett



blau

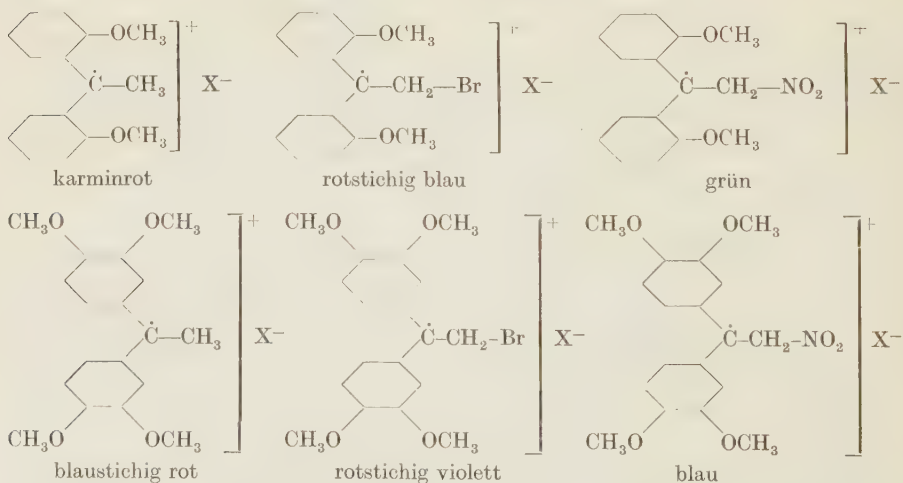


blaustichig rot

Wir stellen zunächst an den vier ersten Beispielen fest, dass die Methoxygruppe in o-Stellung stärker bathochrom wirkt als in p-Stellung, ein Phänomen, das keineswegs selbstverständlich ist. Besonders auffallend ist die Tatsache, dass zwei Methoxygruppen in 2,5-Stellung viel stärker farbvertiefend wirken als in 2,4-Stellung. Das zuletzt erwähnte Farbsalz in 3,4-Stellung nimmt eine Mittelstellung ein.

Dieses merkwürdige Phänomen ist bereits früher von *H. Kauffmann*⁵⁾ an Derivaten des Triphenylcarbinols beobachtet worden. Wir haben es hier mit einem besonders einprägsamen Fall des Verteilungssatzes der Auxochrome⁶⁾ zu tun, wonach bei Anwesenheit von zwei Auxochromen und einem Chromophor an einem Benzolring die Farbe am tiefsten ist, wenn die Auxochrome in 2,5-Stellung zum Chromophor stehen, während die 2,4-Stellung die hellste Farbe ergibt. Dabei befindet sich das 5ständige Auxochrom gar nicht in Konjugation zum Chromophor. Beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnis ist es noch nicht möglich, für diese Erscheinung eine wirklich befriedigende Erklärung zu geben. Mesomerie im üblichen Sinne ist mit dem 5ständigen Auxochrom nicht möglich, wohl aber mit den Auxochromen in 2- und 4-Stellung. Dementsprechend sind auch die Farbsalze mit Auxochromen in 2,4-Stellung beständiger als die isomeren 2,5-Derivate.

Halochromieerscheinungen, und zwar noch in verstärktem Masse, geben ebenfalls die in β -Stellung substituierten Derivate. Der β -ständige Substituent übt einen überraschend starken Einfluss auf die Farbe aus, obwohl derselbe nicht in Konjugation mit dem Carbenium-C steht. Im experimentellen Teil sind von allen Substitutionsprodukten die Halochromiefarben angegeben. An dieser Stelle mögen drei Reihen von Beispielen den Befund veranschaulichen:



⁵⁾ *H. Kauffmann & F. Kieser*, B. **46**, 3788 (1913).

⁶⁾ *H. Kauffmann* B. **39**, 2722 (1906), B. **44**, 2386 (1911); B. **52**, 1422 (1919).

II. 2,5-Dimethoxydiphenyläthylen.

7 g I in 10 cm³ Acetanhydrid 5 Stunden unter Rückfluss erhitzen. Essigsäureanhydrid abdampfen, öligen Rückstand im Vakuum destillieren. Sdp. 192°/15 mm. Hellgelbes Öl. Farbreaktion wie bei I.

$C_{16}H_{16}O_2$	Ber. C 79,97	H 6,71%
	Gef. „ 79,48	„ 6,61%

III. 2,4-Dimethoxydiphenyläthylen.

Zur Grignardlösung aus 20 g Brombenzol, 4 g Magnesiumspänen und 50 cm³ abs. Äther werden innert 10 Minuten 18 g Resacetophenondimethyläther⁹⁾ in 20 cm³ abs. Äther zutropfen gelassen. 1 Stunde auf Wasserbad kochen; über Nacht stehenlassen. In üblicher Weise mit 25 g Ammoniumchloridlösung in 100 cm³ Wasser zersetzen, noch etwas Salzsäure zugeben, ausäthern. Ätherische Lösung mit Na₂SO₄ trocknen, eindampfen. Rückstand 2 Stunden mit Essigsäureanhydrid am Rückfluss erhitzen. Acetanhydrid bei gewöhnlichem Druck übertreiben, Rückstand im Hochvakuum destillieren. Sdp. 155°/0,5 mm. Öl mit Alkohol versetzt farblose Kristalle vom Smp. 59°. Ausbeute 8 g (33%).

Konz. Schwefelsäure löst gelbstichig orange, mit Wasser Rückbildung des Äthylens.

$C_{16}H_{16}O_2$	Ber. C 79,97	H 6,71%
	Gef. „ 80,16	„ 6,80%

IV. o,o'-Dimethoxydiphenyläthylen¹⁰⁾.

Zur Grignardlösung aus 33 g o-Bromanisol¹¹⁾, 4 g Magnesiumspänen und 50 cm³ abs. Äther werden innert 45 Minuten 7 g Essigester in 20 cm³ abs. Äther zugetropft. Nach 30 Minuten wird in üblicher Weise aufgearbeitet, vgl. I. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Blättchen vom Smp. 90°. Ausbeute 9,5 g (45%).

Mit Bromdämpfen eine kurze grüne Farbreaktion. Konz. Schwefelsäure löst karminrot.

V. 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenylmethylcarbinol.

a) Aus Jodhydrochinondimethyläther¹²⁾ und Essigester. Zu 1,7 g Magnesiumspänen in 7 cm³ abs. Äther werden zunächst 3 g Jodhydrochinondimethyläther gegeben; wenn die Reaktion gut in Gang gekommen ist, werden innert 1 Stunde 16 g Jodhydrochinondimethyläther in 40 cm³ abs. Äther zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion werden 4 g Essigester in 5 cm³ abs. Äther zugetropft. Nach 30 Minuten wird wie üblich aufgearbeitet, vgl. I. Eindampfrückstand der Ätherlösung wird aus Benzol-Ligroin umkristallisiert. Farblose Kristalle, Smp. 106,5°. Ausbeute 2,5 g (22%).

Konz. Schwefelsäure löst blau.

$C_{18}H_{22}O_5$	Ber. C 67,91	H 6,96%
	Gef. „ 68,09	„ 6,95°

b) Aus Jodhydrochinondimethyläther und 2,5-Dimethoxyacetophenon. Zu einer analog unter Va dargestellten Grignardlösung aus 8 g Jodhydrochinondimethyläther werden innert 90 Minuten 5 g 2,5-Dimethoxyacetophenon in 50 g Äther zutropfen gelassen. Aufarbeitung wie unter Va. Ausbeute 2 g (23%).

$C_{18}H_{22}O_5$	Ber. C 67,91	H 6,96%
	Gef. „ 67,93	„ 7,01%

⁹⁾ C. R. Noller & R. Adams, Am. Soc. **46**, 1892 (1924).

¹⁰⁾ Vgl. E. Bergmann & A. Bondi, B. **64**, 1473 (1931).

¹¹⁾ Fr. Sandmeyer, B. **17**, 2652 (1884).

¹²⁾ H. Kauffmann, B. **41**, 4416 (1908).

VI. 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyläthylen.

300 mg V in 10 cm³ Acetanhydrid 5 Stunden unter Rückfluss erhitzen. Essigsäureanhydrid abdampfen, Rückstand in Benzol aufnehmen. Äthylen mit Ligroin fällen. Weisse Blättchen aus Äthanol vom Smp. 78°. Ausbeute nahezu 100%.

Konz. Schwefelsäure löst blau.

$C_{18}H_{20}O_4$	Ber. C 71,98	H 6,71%
	Gef. „ 72,07	„ 6,69%

VII. 2,4,2',4'-Tetramethoxydiphenyläthylen.

a) Aus 4-Jodresorcindimethyläther¹³⁾ und Essigester. Zu 4 g Magnesiumspänen in 30 cm³ abs. Äther werden vorerst 4 g Jodresorcindimethyläther gegeben; wenn die Reaktion in Gang gekommen ist, werden innert 1 Stunde 40 g Jodresorcindimethyläther in 80 cm³ abs. Äther zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion werden 7 g Essigester in 20 cm³ abs. Äther zugegeben. In üblicher Weise mit 40 g Ammoniumchlorid in 100 cm³ Wasser zersetzen, noch etwas Salzsäure zugeben, ausäthern. Ätherische Lösung mit Na₂SO₄ trocknen. Äther abdampfen, überschüssiger Jodresorcindimethyläther im Vakuum abdestillieren, Rückstand in Methanol aufnehmen und mit Wasser fällen.

Ausbeute 3,5 g (14%). Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther) bzw. gelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Smp. 66,5°.

Mit Bromdampf Schwarzfärbung. Konz. Schwefelsäure löst orangerot.

$C_{18}H_{20}O_4$	Ber. C 71,98	H 6,71%
	Gef. „ 72,01	„ 6,72%

b) Aus 4-Jodresorcindimethyläther und Resacetophenondimethyläther. 28 g Jodresorcindimethyläther werden mit 5,5 g Magnesiumspänen in 70 cm³ abs. Äther grignardiert. Durch Beigabe von 60 cm³ abs. Benzol wird teilweise ausgeschiedene Grignardverbindung in Lösung gebracht. 15 g Resacetophenondimethyläther in 50 cm³ abs. Benzol werden innert 30 Minuten zutropfen gelassen. Aufarbeitung wie unter VIIa. Ausbeute 4 g (16%).

$C_{18}H_{20}O_4$	Ber. C 71,98	H 6,71%
	Gef. „ 72,11	„ 6,74%

VIII. 2,5-Dimethoxydiphenyl-β-bromäthylen.

480 mg II in 10 cm³ Benzol mit 320 mg Brom in 10 cm³ Benzol versetzen. Am folgenden Tag Benzol abdestillieren, Rückstand aus Äthanol umkristallisieren. Weisse Nadeln vom Smp. 91°. Ausbeute 150 mg (23,5%).

Konz. Schwefelsäure löst grün.

$C_{16}H_{15}O_2Br$	Ber. C 60,20	H 4,74	Br 25,03%
	Gef. „ 60,49	„ 4,88	„ 25,11%

IX. 2,5-Dimethoxydiphenyltribromäthylen.

500 mg II in 10 cm³ Benzol mit 0,5 cm³ Brom in 15 cm³ Benzol versetzen. Aufarbeitung wie unter VIII.

Weisse Nadeln vom Smp. 131,5—132°.

$C_{16}H_{13}O_2Br_3$	Ber. C 40,28	H 2,75	Br 50,26%
	Gef. „ 40,25	„ 3,12	„ 50,38%

X. 2,4-Dimethoxydiphenyl-β-bromäthylen.

480 mg III in 10 cm³ Benzol mit 320 mg Brom in 10 cm³ Benzol versetzen. Aufarbeitung wie unter VIII.

¹³⁾ H. Kauffmann & F. Kieser B. 45, 2334 (1912).

Weisse Nadeln vom Smp. 100°. Konz. Schwefelsäure löst hellgelb.

$C_{16}H_{15}O_2Br$	Ber. C 60,20	H 4,74	Br 25,03%
	Gef. „ 60,10	„ 4,98	„ 25,00%

XI. 2,4-Dimethoxydiphenyltribromäthylen.

500 mg III in 10 cm³ Benzol mit 0,5 cm³ Brom in 20 cm³ Benzol versetzen. Aufarbeitung wie unter VIII.

Weisse glänzende Blättchen vom Smp. 152,5°.

$C_{16}H_{13}O_2Br_3$	Ber. C 40,28	H 2,75	Br 50,26%
	Gef. „ 40,39	„ 3,14	„ 49,38%

XII. o,o'-Dimethoxydiphenyl-β-bromäthylen.

480 mg IV in 10 cm³ Benzol mit 0,1 cm³ Brom in 10 cm³ Benzol versetzen. Aufarbeitung wie unter VIII.

Weisse kleine Kristalle vom Smp. 110°. Konz. Schwefelsäure löst rotstichig blau.

$C_{16}H_{15}O_2Br$	Ber. C 60,20	H 4,74%
	Gef. „ 60,22	„ 4,94%

XIII. 2,2'-Dimethoxydiphenyl-5,5'-β-tribromäthylen.

480 mg IV in 10 cm³ Benzol mit 0,1 cm³ Brom in 10 cm³ Benzol versetzen. Aufarbeitung wie unter VIII.

Weisse Kristalle vom Smp. 134—135°.

$C_{16}H_{13}O_2Br_3$	Ber. Br 50,26%
	Gef. „ 50,12%

XIV. 5,5'-Dibrom-2,2'-dimethoxybenzophenon.

Zu einer siedenden Lösung von 0,5 g XIII in 10 cm³ Eisessig wird eine siedende Lösung von 0,3 g CrO₃ in 10 cm³ Eisessig gegeben. Nach Erkalten wird in 200 cm³ Wasser gegossen, der Niederschlag abgenutscht, in Äther aufgenommen, getrocknet und eingedampft. Rückstand aus Äthanol umkristallisieren.

Geringe Menge farblose Substanz vom Smp. 123° (identisch mit 5,5'-Dibrom-2,2'-dimethoxybenzophenon). Konz. Schwefelsäure löst gelborange.

$C_{15}H_{12}O_3Br_2$	Ber. C 45,03	H 3,02	Br 39,95%
	Gef. „ 45,05	„ 3,05	„ 40,16%

XV. 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyl-β-bromäthylen.

300 mg VI in 20 cm³ Benzol mit 160 mg Brom in 20 cm³ Benzol versetzen. Aufarbeitung wie unter VIII.

Graue Nadelchen vom Smp. 125—126°. Ausbeute 340 mg (89%).

Konz. Schwefelsäure löst blaugrün.

$C_{18}H_{19}O_4Br$	Ber. C 57,02	H 5,05%
	Gef. „ 57,18	„ 5,28%

XVI. 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyltetrabromäthylen.

600 mg VI in 10 cm³ Benzol mit 0,5 cm³ Brom in 15 cm³ Benzol versetzen. Die Lösung färbt sich rot. Am folgenden Tag wird eingedampft, der Rückstand mit Äthanol aufgeköcht und filtriert. Das Ungelöste wird aus Benzol umkristallisiert.

Weisses Pulver vom Smp. 199—201°.

Konz. Schwefelsäure löst langsam, nach einem Tag ist die Lösung violett.

$C_{18}H_{16}O_4Br_4$	Ber. Br 51,90%
	Gef. „ 50,29%

XVII. 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyltribromäthan.

Zu einem eisgekühlten Gemisch von 7 g Hydrochinondimethyläther, 8 g Bromal und 5 g Eisessig werden innert 15 Minuten 30 cm³ konz. Schwefelsäure unter Rühren zuge tropft. Nach weiterem, 45 Minuten langem Rühren wird in Eiswasser gegossen. Durch Rühren und Zerstossen wird die kompakte Masse zerkleinert und dann abgenutscht. Der weisse Rückstand wird mit Äthanol aufge kocht.

Aus dem alkoholischen Filtrat fällt ein weisser Niederschlag aus, der erneut aus Äthanol umkristallisiert wird.

Weisses Pulver vom Smp. 149—151°. Ausbeute 7,2 g.

$C_{18}H_{19}O_4Br_3$	Ber. C	40,10	H	3,55%
	Gef. „	39,82	„	3,49%

XVIII. 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyl- β,β -dibromäthylen.

1 g XVII und 150 mg Kaliumhydroxyd in 2 cm³ Äthanol werden 6 Stunden am Rückfluss gekocht. Dibromäthylen mit Wasser ausfällen, umkristallisieren aus Äthanol.

Hellgelbe Kristalle vom Smp. 134,5—135°.

Konz. Schwefelsäure löst grün.

$C_{18}H_{18}O_4Br_2$	Ber. Br	34,88%
	Gef. „	34,99%

XIX. 2,4,2',4'-Tetramethoxydiphenyl- β -bromäthylen.

300 mg VII in 5 cm³ Pyridin mit 160 mg Brom in 10 cm³ Pyridin versetzen. Pyridin am Vakuum entfernen. Rückstand aus Äthanol umkristallisieren. Farblose Kristalle vom Smp. 88°.

Konz. Schwefelsäure löst rot, Eisessig-Überchlorsäure violettrot. Die Kristalle färben sich mit Bromdampf grün, die Farbe hält etliche Stunden an.

$C_{18}H_{18}O_4Br$	Ber. C	57,02	H	5,05%
	Gef. „	57,10	„	5,11%

XX. 2,4,2',4'-Tetramethoxydiphenyltetrabromäthylen.

600 mg VII in 10 cm³ Benzol mit 0,5 cm³ Brom in 15 cm³ Benzol versetzen. Die Lösung färbt sich hierbei violett, dann rotviolett, braunrot und zum Schluss grün. Aufarbeitung wie unter XVI.

Weisse kleine Kristalle vom Smp. 197—198°.

Konz. Schwefelsäure löst langsam, nach einem Tag ist die Lösung blau.

$C_{18}H_{16}O_4Br_4$	Ber. Br	51,90%
	Gef. „	50,97%

XXI. 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyl- β,β -dichloräthan.

Zu einem eisgekühlten Gemisch von 7 g Hydrochinondimethyläther, 6 g Dichloracetal und 5 g Eisessig werden innert 15 Minuten 25 cm³ konz. Schwefelsäure zuge tropft. Es bildet sich eine feste kompakte Masse, die in Eiswasser gegossen und mit Chloroform abgetrennt wird. Chloroformlösung waschen mit Wasser, trocknen über CaCl₂, eindampfen, Rückstand mit Äthanol aufkochen, filtrieren.

Aus dem alkoholischen Filtrat fällt das Dichloräthan aus. Ausbeute 2,8 g. Weisse Kristalle vom Smp. 118—119°.

Konz. Schwefelsäure löst gelbgrün.

$C_{18}H_{20}O_4Cl_2$	Ber. C	58,23	H	5,43	Cl	19,10%
	Gef. „	58,29	„	5,54	„	19,22%

XXII. 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyl- β -chloräthylen.

400 mg XXI werden mit einer Lösung von 120 mg Natrium in 4 cm³ abs. Äthanol 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Produkt mit Wasser ausfällen, umkristallisieren aus Methanol.

Weisse Kristalle vom Smp. 114—115°.

Konz. Schwefelsäure löst grün.

$C_{18}H_{19}O_4Cl$	Ber. Cl 10,59%
Gef. „	10,58%

XXIII. 2,5-Dimethoxydiphenyldinitroäthylen.

Zu einer gekühlten Lösung von 2 g II in 25 cm³ Eisessig wird eine eisgekühlte Lösung von 0,75 cm³ rauchender Salpetersäure gegeben. Nach 30 Minuten erwärmen auf Wasserbad, in 300 cm³ Wasser giessen, mit Chloroform ausschütteln, über $CaCl_2$ trocknen und eindampfen. Rückstand mit Methanol aufkochen und filtrieren.

Gelbe Kristalle vom Smp. 147—148°.

Konz. Schwefelsäure löst grasgrün, nach 1 Stunde Übergang in Schwarz.

$C_{16}H_{14}O_6N_2$	Ber. C 58,18	H 4,27	N 8,48%
Gef. „	58,26	„ 4,41	„ 8,54%

XXIV. 2,4-Dimethoxydiphenyldinitroäthylen.

Zu einer gekühlten Lösung von 2 g III in 25 cm³ Eisessig wird eine eisgekühlte Lösung von 0,75 cm³ rauchender Salpetersäure in 25 cm³ Eisessig gegeben. Aufarbeitung wie unter XXIII.

Granatfarbige Kristalle vom Smp. 151—152°.

Konz. Schwefelsäure löst blutrot.

$C_{16}H_{14}O_6N_2$	Ber. C 58,18	H 4,27	N 8,48%
Gef. „	58,63	„ 4,27	„ 8,52%

XXV. 2,2'-Dimethoxydiphenyldinitroäthylen und

XXVI. 2,2'-Dimethoxydiphenylnitroäthylen.

Zu einer Lösung von 1 g IV in 12,5 cm³ Eisessig wird eine Lösung von 0,36 cm³ rauchender Salpetersäure gegeben. Aufarbeitung wie unter XXIII. Aus der methanolischen Lösung fällt beim Erkalten das Dinitroprodukt in Form von hellgelben Nadeln vom Smp. 160—161° aus. Ausbeute 150 mg.

Konz. Schwefelsäure löst blaugrün, die Farbe schlägt nach Grün um und verblasst nach einigen Stunden.

$C_{16}H_{14}O_6N_2$	Ber. N 8,48%
Gef. „	8,64%

Beim Einengen der methanolischen Lösung fällt der gut lösliche Mononitrokörper aus. Ausbeute 700 mg (50%).

Hellgelbe Kristalle vom Smp. 76—77°.

Konz. Schwefelsäure löst grün.

$C_{16}H_{15}O_4N$	Ber. N 4,91%
Gef. „	4,98%

XXVII. 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyl- β -nitroäthylen.

Zu einer Lösung von 700 mg VI in 0,4 cm³ Pyridin und 4 cm³ Aceton wird eine Lösung von 400 mg Tetranitromethan in 0,4 cm³ Aceton gegeben. Nach 5 Stunden wird in 20 cm³ Wasser gegossen, dunkelrotes Öl scheidet sich ab. Nach 1 Stunde wird die überstehende Lösung abgegossen. Nach 2 Tagen wird das ölige Produkt in Benzol gelöst.

Nach Verdunsten des Benzols wird der harzartige Rückstand aus abs. Äthanol umkristallisiert.

Äusserst wenig orange gelbe Blättchen vom Smp. 145—146°.

Konz. Schwefelsäure löst schmutzig violett.

$C_{18}H_{19}O_6N$	Ber. N 4,06%
	Gef. „ 4,25%

XXVIII. 2,4,2',4'-Tetramethoxydiphenyl-methyl-carbenium-perchlorat.

Zu einer Lösung von VII in 10 cm³ abs. Äther wird ein Gemisch von 70-proz. Perchlorsäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid (Volumenverhältnis 1:5:5) tropfenweise zugegeben, bis ein weiterer Tropfen keine Fällung von Farbsalz mehr hervorruft. Der Niederschlag wird sofort abgenutscht, mit abs. Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Kristalle mit grünem metallischem Oberflächenglanz zersetzen sich bereits nach einem Tag.

Lösungsfarbe in Eisessig rot, geht allmählich in Rotviolett über. Die Lösungsfarbe in Essigsäureanhydrid verändert sich langsam von Rot über Violett nach Blau. In Alkohol und Pyridin verschwindet die Farbe sofort.

$C_{18}H_{21}O_8Cl$	Ber. Cl 8,85%
	Gef. „ 9,23%

XXIX. Dimeres des 2,5-Dimethoxydiphenyläthylens.

Eine Probe von II wird in konz. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung ist zunächst violett, dann grün, später gelb und zum Schluss scheiden sich weisse Flocken ab. Auf Wasserzugabe fällt die Gesamtmenge des Dimeren aus. Umkristallisieren aus Benzol-Äthanol.

Farblose Kristalle vom Smp. 174°. Ausbeute nahezu 100%.

$C_{32}H_{32}O_4$	Ber. C 79,97	H 6,71%
	Gef. „ 79,78	„ 6,76%

Molekulargewichtsbestimmung	Ber. 480,58
	Gef. 485

Zum gleichen Produkt gelangt man in der gleichen Weise ausgehend von I.

XXX. Dimeres des 2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenyläthylens.

300 mg VI werden in 8 cm³ abs. Äther gelöst und mit einer Lösung von 250 mg Jod in 8 cm³ abs. Äther versetzt. Jodfarbe bleibt bestehen. Am folgenden Tag wird der Äther am Vakuum entfernt, Rückstand in abs. Äthanol gelöst und die Lösung über Nacht auf -15° gekühlt. Niederschlag wird aus abs. Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute 50 mg, kleine beige Kristalle vom Smp. 166—167°.

Konz. Schwefelsäure löst violett.

$C_{36}H_{40}O_8$	Ber. C 71,98	H 6,71%
	Gef. „ 72,16	„ 6,39%

Curriculum vitae

Am 25. Juli 1924 wurde ich, *Othmar Marti*, katholischer Konfession, als Sohn des Adolf Marti und seiner Ehefrau Sophie, geb. Saner, in meinem Bürgerort Breitenbach geboren. Dort besuchte ich die Primar- und Bezirksschule und trat 1939 in die Kantonschule Solothurn ein, wo ich im Herbst 1943 mein Mittelschulstudium mit der Realmatura abschloss. Im gleichen Jahr noch immatrikulierte ich mich an der Universität Basel zum Chemiestudium. Nachdem ich meine anorganischen Studien unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer und die organischen unter Herrn Prof. Dr. Th. Reichstein mit Examen abgeschlossen, begann ich im Mai 1950 auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger im Institut für Farbenchemie die vorliegende Dissertation, welche ich im Herbst 1953 abschloss. Die Nebenfachexamina in Mineralogie, physikalischer Chemie und Physik legte ich bei den Herren Professoren Dr. M. Reinhard, Dr. W. Kuhn und Dr. P. Huber ab.

